Ein Beitrag zur Kenntnis des Cyanamids, seiner Substitutionsprodukte und Natriumsalze

Anhang: **Ein neues Salz der Perschwefelsäure**

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

Genehmigt

von der Philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität

zu Berlin

BIBLIOTHEEK RIJKS UNIV. LEIDEN

Von

FRANZ KEGEL

aus Strausberg bei Berlin.

Tag der Promotion: 12. Oktober 1920.

Referenten:
Prof. Dr. S. Gabriel
Pr. Dr. E. Beckmann

Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. W. Traube

in Dankbarkeit gewidmet

Einleitung

Cyanamid ist zum ersten Male von Bineau dargestellt worden durch gleichzeitiges Einleiten von Ammoniak und Chlorcyan in Äther, wobei nach folgender Gleichung Reaktion stattfindet:

$$2\,NH_3 + CN.Cl = CN.NH_2 + NH_4Cl.$$

Bineau betrachtete jedoch das entstandene Gemenge von Cyanamid und Ammoniumchlorid als einheitlichen Körper und nannte ihn Chlorcyanammoniak.

Bei der Wiederholung des Bineauschen Versuches gelang es dann Cloez und Cannizzaro[1]), aus dem Salzgemisch den Körper von der Zusammensetzung CN_2H_2 zu isolieren, dem sie die Bezeichnung Cyanamid gaben und die Konstitutionsformel $CN.NH_2$ zuschrieben.

Das Cyanamid ist eine äußerst reaktionsfähige Substanz; es geht bereits durch Zusatz verdünnter Salpetersäure zu seiner ätherischen Lösung in gewöhnlichen Harnstoff über und bildet durch Aufnahme von Schwefelwasserstoff leicht Thioharnstoff. Bei längerem Aufbewahren an der Luft oder Erhitzen auf höhere Temperatur geht es in das polymere Dicyandiamid $(CN.NH_2)_2$ über, das als Cyanguanidin $HN : C\begin{smallmatrix}NH_2\\NH.CN\end{smallmatrix}$ aufgefaßt werden muß, da es leicht durch Verseifung der Cyangruppe in Dicyandiamidin oder Guanylharnstoff $HN : C\begin{smallmatrix}NH_2\\NH.CO.NH_2\end{smallmatrix}$ übergeht.

Wie Thioharnstoff aus Cyanamid durch Aufnahme von Schwefelwasserstoff entsteht, so läßt sich Thioharnstoff umgekehrt durch Abspaltung von Schwefelwasserstoff nach einer von Baumann[2]) angegebenen Methode in Cyanamid überführen:

$$S : C\begin{smallmatrix}NH_2\\NH_2\end{smallmatrix} - H_2S = C\begin{smallmatrix}NH_2\\N\end{smallmatrix}.$$

---

[1]) Liebigs Annalen 78, 228.

[2]) Berichte d. D. Ch. G. 6, 1376.

Entsprechend dem erstmalig von Bineau ausgeführten Versuche gelang es Cloez und Cannizzaro[1]), substituierte Cyanamide darzustellen, indem sie Chlorcyan auf primäre und sekundäre Amine einwirken ließen:

1. $NH_2.R + CN.Cl = CN.NHR + HCl.$
2. $NH.R_2 + CN.Cl = CN.NR_2 + HCl.$

Ein bequemeres Verfahren zur Gewinnung dieser Derivate ist dann später von Hofmann[2]) angegeben worden, der, gemäß der Baumannschen Darstellung des Cyanamids, monosubstituierte und a a'-disubstituierte Sulfoharnstoffe der Entschweflung mit Bleiazetat unterwarf:

1. $S : C\begin{matrix}NH_2\\NH.R\end{matrix} - H_2S = C\begin{matrix}NH.R\\\equiv N\end{matrix}$.

2. $S : C\begin{matrix}NH_2\\NR_2\end{matrix} - H_2S = C\begin{matrix}NR_2\\\equiv N\end{matrix}$.

Die Substitutionsprodukte des Cyanamids aus der aromatischen Reihe sind fast immer schön kristallisierte Verbindungen, die der aliphatischen Reihe meist Öle. In bezug auf ihre Beständigkeit unterscheiden sich die monosubstituierten von den disubstituierten Cyanamiden sehr wesentlich. Während die letzteren für sich recht beständig sind, gehen die ersteren mehr oder weniger leicht durch Polymerisation in die trimolekularen Verbindungen, die sogenannten Melamine resp. Isomelamine[3]) über.

Von den Arylcyanamiden ist das Phenylcyanamid besonders eingehend untersucht worden[4]). Dasselbe besitzt deutlich sauren Charakter; das eine am Stickstoff befindliche Wasserstoffatom kann durch Metalle, besonders leicht z. B. durch Natrium, ersetzt werden.

Von dem Natriumsalz des Phenylcyanamids ausgehend, gelang es W. Traube und v. Wedelstädt[5]), eine große Zahl disubstituierter Cyanamide darzustellen, indem sie dasselbe mit organischen Halogenverbindungen in Wechselwirkung treten ließen. Auf diese Weise gelingt es z. B. leicht, Methylphenylcyanamid durch Einwirkung von Jodmethyl auf Phenylcyanamidnatrium zu erhalten.

Diese Reaktionsfähigkeit des Natriumatoms im Phenylcyanamidnatrium gab W. Traube und Engelhardt[6]) Veranlassung zu der Vermutung, daß das Dinatriumsalz des Cyanamids selbst ähnliche Eigenschaften besitzen würde. Dementsprechend ließen sie organische Halogenverbindungen

---

[1]) Liebigs Annalen 90, 95.
[2]) Berichte d. D. Ch. G. 3, 264.
[3]) Berichte d. D. Ch. G. 3, 264; 6, 1372.
[4]) Berichte d. D. Ch. G. 18, 3223.
[5]) Berichte d. D. Ch. G. 33, 1383.
[6]) Berichte d. D. Ch. G. 44, 3149.

auf Dinatriumcyanamid einwirken. Die Reaktion verlief glatt im Sinne der Gleichung:

$$CN.NNa_2 + 2\,RJ = CN.NR_2 + 2\,NaJ.$$

Da die disubstituierten Cyanamide leicht in sekundäre Amine übergeführt werden können, war somit ein neuer und bequemer Weg zur Darstellung der letzteren gegeben.

Genannte Forscher wandten mit gleichem Erfolge das Calciumsalz des Cyanamids zur Gewinnung disubstituierter Cyanamide an.

Von den Salzen des Cyanamids waren lange Zeit nur diejenigen der Schwermetalle leicht darstellbar. So ist bereits früher das gelbe Disilbersalz CN_2Ag_2 von Schiff und Fileti[1]) zu Synthesen von Dialkylcyanamiden benutzt worden. Die Alkali- und Erdalkalisalze des Cyanamids, die bis vor kurzer Zeit nur schwierig nach einer von Drechsel[2]) angegebenen Methode durch Zusammenschmelzen von Amiden und Cyanaten der Alkali- und Erdalkalimetalle entsprechend folgender Gleichung erhalten wurden:

$$CNOMe + NH_2.Me = CN.NMe_2 + H_2O,$$

werden heute fabrikmäßig in großem Maßstabe hergestellt. Das von Frank und Caro[3]) aufgefundene Verfahren zur Gewinnung der Erdalkalisalze des Cyanamids beruht auf der Einwirkung des Luftstickstoffs auf die Karbide der alkalischen Erden, welche im Sinne der Gleichung:

$$CaC_2 + N_2 = CN.NCa + C$$

stattfindet. Die Alkalisalze des Cyanamids werden durch Einwirkung von Kohle oder Kohlenstoff enthaltenden Verbindungen auf die Amide der Alkalimetalle nach folgender Gleichung dargestellt:

$$2\,NH_2Na + C = CN.NNa_2 + 2\,H_2.$$

Auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. W. Traube habe ich nun versucht, ob es möglich sei, vom technischen Dinatriumcyanamid aus auch zu Monosubstitutionsprodukten des Cyanamids bzw. deren Polymeren und darüber hinaus zu primären Aminen zu gelangen.

Ein weiterer Teil meiner Versuche galt dem Studium der Natriumsalze des Cyanamids.

---

[1]) Berichte d. D. Ch. G. 10, 428.

[2]) Journal für pr. Ch. (2) 11, 3071.

[3]) D.P. 88 363 (1895); D.P. 92 587 (1895); D.P. 95 660 (1896); D.R.P. 108 971 (1898); D.R.P. 116 087 (1898); D.R.P. 116 088 (1898.)

Theoretischer Teil

Bei den im folgenden beschriebenen Versuchen wurde von technischem Natriumcyanamid, d. h. von einem nicht ganz reinen Dinatriumcyanamid ausgegangen.

Eine beliebige Menge desselben wurde in möglichst wenig Wasser in Lösung gebracht, und nach dem Absaugen der ungelösten Verunreinigungen die Alkalität der Lösung durch Titration mit Säure ermittelt. Es wurde dabei angenommen, daß das Dinatriumcyanamid in wäßriger Lösung infolge der hydrolytischen Spaltung des Salzes sich wie Alkali titrieren läßt, so daß aus der Menge des durch Titration gefundenen Alkalis auf die Menge des in der Lösung vorhandenen Dinatriumcyanamids geschlossen werden konnte, ähnlich wie man aus der Alkalibestimmung des Borax auf den Gehalt an Natriumtetraborat schließt. Durch hälftige Neutralisation einer abgemessenen Menge der Lösung mit der nach dem Ergebnis der Titration berechneten Menge verdünnter Salzsäure von bekannter Stärke wurde dann Mononatriumcyanamid nach folgender Reaktionsgleichung erzeugt:

$$CN.NNa_2 + HCl = CN.NHNa + NaCl.$$

Der Neutralisationsvorgang geht praktisch jedoch nicht so glatt vor sich; die Flüssigkeit riecht stets deutlich nach Cyanwasserstoff, auch wird wahrscheinlich immer etwas Cyanamid in Freiheit gesetzt, worauf die Bildung geringer Mengen eines gelblichen amorphen Körpers zurückzuführen ist, der nach Hofmann[1]) durch Addition von Cyanamid und Cyan entsteht. Vorsichtsmaßregeln beim Neutralisieren, wie tropfenweise Zugabe der Salzsäure unter Umschütteln und Eiswasserkühlung, schränken die Nebenreaktion wesentlich ein.

Die so erhaltenen Lösungen von annähernd bekanntem Gehalt an Mononatriumcyanamid wurden dann mit der berechneten Menge Dialkylsulfat oder organischer Halogenverbindung zur Reaktion gebracht, wobei die Umsetzung erwartungsgemäß nach folgenden Gleichungen verlaufen müßte:

1. $CN.NHNa + R_2SO_4 = CN.NHR + NaRSO_4$.
2. $CN.NHNa + RJ = CN.NHR + NaJ$.

[1]) Jahresberichte 1861, 530.

Wie bereits erwähnt, polymerisieren sich die Monosubstitutionsprodukte des Cyanamids in wäßriger und alkoholischer Lösung jedoch leicht zu trimolekularen Verbindungen, so daß also hier nicht die einfachen, sondern die dreifach-molekularen Produkte zu erwarten waren.

In Wirklichkeit verläuft der Vorgang aber komplizierter als im oben angegebenen Sinne, wie an den durchgeführten Beispielen in der Methyl-, Äthyl- und Benzylreihe gezeigt werden soll.

Wurde ein Mol Mononatriumcyanamid in wäßriger Lösung mit einem Mol Dimethylsulfat in Reaktion gebracht, so fand bald Umsetzung statt, wobei sich die Temperatur so steigerte, daß durch öfteres Eintauchen in Eiswasser gekühlt werden mußte. Nach etwa 1—2 Stunden bildeten sich in der Flüssigkeit schöne seideglänzende weiße Nadeln, die zunächst bei 124° im Kristallwasser und dann nochmals bei 179° schmolzen. Sowohl durch die Analyse als auch durch die Überführung in Cyanursäuretrimethylester von Schmelzpunkt 175/76° durch Behandeln mit verdünnter Salzsäure unter Druck bei 100° wurden die Kristalle als identisch mit dem bereits von Hofmann[1]) dargestellten Isotrimethylmelamin $(CN.CH_3)_3.(NH)_3$; $3\,H_2O$ erkannt. Die Ausbeute an Isotrimethylmelamin betrug im günstigsten Falle, wenn die Methylierung unter guter Kühlung vorgenommen wurde, 18,9% der Theorie. Eine mäßige Verdünnung der Reaktionsflüssigkeit setzt die Ausbeute nicht herab.

In Anbetracht der Leichtlöslichkeit des Isotrimethylmelamins in Wasser wurde nun vermutet, daß der größere Anteil desselben in Lösung verblieben war. Die von den Kristallen befreite Flüssigkeit wurde daher bei vermindertem Druck zur Trockne abgedampft und der Salzrückstand mit absolutem Alkohol extrahiert, in dem genannte Verbindung ebenfalls leicht löslich ist. Der alkoholische Auszug enthielt kein Isotrimethylmelamin; dagegen konnte aus demselben eine gelbbraune, sirupartige Masse von stark alkalischer Reaktion isoliert werden.

Letztere ergab, mit rauchender Salzsäure in der Wärme behandelt, ein kristallinisches, in heißem Alkohol leicht lösliches Chlorhydrat, das bei 153—55° unter lebhaftem Aufschäumen schmilzt, und dessen Analyse zu der Formel $C_3N_4H_8O.HCl$; H_2O führte. Das mit kalter konzentrierter Salpetersäure erhaltene Nitrat beginnt sich bei 180° zu zersetzen und besitzt nach der Analyse die Formel $C_3N_4H_8O.HNO_3$.

Die Base $C_3N_4H_8O$ stellt einen bisher unbekannten Körper dar, dessen Entstehungsweise sich, unter Berücksichtigung der Tatsache, daß 2 Moleküle Cyanamid sich zu Dicyandiamid oder Cyanguanidin addieren, leicht erklären läßt. Genannte Base enthält nämlich, der Analyse ihrer Salze zufolge, die Elemente von je 1 Molekül Wasser, Cyanamid und Methylcyanamid. Daß letzteres

[1]) Berichte d. D. Ch. G. 3, 264.

bei der Methylierung des Mononatriumcyanamids entsteht, geht aus der oben besprochenen Bildung des trimolekularen Methylcyanamids, des Isotrimethylmelamins, hervor. Cyanamid wird ebenfalls bei dem erwähnten Vorgang in einer Nebenreaktion erhalten, wie bei der Darstellung von Menthylamin gezeigt werden soll. Für den Aufbau der Base ist anzunehmen, daß 1 Molekül Monomethylcyanamid mit 1 Molekül Cyanamid zunächst zu Methylcyanguanidin zusammengetreten ist. Je nach der Stellung des Methylrestes lassen sich für das Additionsprodukt zwei Konstitutionsformeln aufstellen:

1. $HN : C\begin{matrix}NH_2\\N(CH_3).CN\end{matrix}$ 2. $HN : C\begin{matrix}NH(CH_3)\\NH.CN\end{matrix}$.

Durch Verseifung der Cyangruppe geht das Methylcyanguanidin, entsprechend der Überführung des Cyanguanidins in Guanylharnstoff, dann in methylierten Guanylharnstoff von der Zusammensetzung $C_3N_4H_8O$ über, für den wiederum zwei Formeln gegeben sind:

1. $HN : C\begin{matrix}NH_2\\N(CH_3).CO.NH_2\end{matrix}$ 2. $HN : C\begin{matrix}NH(CH_3)\\NH.CO.NH_2\end{matrix}$.

Welche der beiden Formeln für den hier in Rede stehenden Körper in Frage kommt, konnte nicht ermittelt werden, da der Stoff in zu geringer Menge vorlag und Versuche, die Ausbeute zu steigern, nicht zum Ziele führten, was in Anbetracht der Leichtigkeit, mit welcher das zum Aufbau erforderliche Monomethylcyanamid in Isotrimethylmelamin übergeht, erklärlich ist. Daß es sich aber tatsächlich um ein Guanylharnstoffderivat handelt, konnte bewiesen werden, einmal durch Bildung eines roten Kupfersalzes aus dem Chlorhydrat der Base nach Zugabe einer verdünnten Kupfersulfatlösung und einiger Tropfen Natronlauge, welche Reagenzien bekanntlich auch mit Guanylharnstoffchlorhydrat ein charakteristisch rot gefärbtes Kupfersalz erzeugen; zweitens durch Bildung eines gelben, in sternförmig angeordneten Nadeln kristallisierenden Nickelsalzes, das ganz analog der Darstellung des Kupfersalzes aus dem Chlorhydrat der Base durch Hinzufügen einer verdünnten Nickelsulfatlösung und einiger Tropfen Natronlauge erhalten wurde. Letztere Reagenzien ergeben nämlich mit dem als Großmannsches Nickelreagenz bekannten Dicyandiamidin oder Guanylharnstoff ebenfalls ein gelbes Salz von gleicher Kristallform.

Die Monoalkylcyanamide bzw. deren Polymeren unterliegen beim Behandeln mit Säuren oder Alkalien der Verseifung, wodurch neben Kohlendioxyd und Ammoniak primäre Amine erhalten werden. Ähnliche Zersetzung erleidet der als Nebenprodukt auftretende alkylierte Guanylharnstoff:

1. $(CN.R)_3.(NH)_3 + 6\,H_2O = 3\,NH_2.R + 3\,CO_2 + 3\,NH_3$.

2. $HN : C\begin{matrix}NHR\\NH.CO.NH_2\end{matrix} + 3\,H_2O = NH_2.R + 2\,CO_2 + 3\,NH_3$.

Wurde die durch hälftige Neutralisation einer Lösung des technischen Dinatriumcyanamids bereitete Lösung von Mononatriumcyanamid me

thyliert, um auf Methylamin bzw. überhaupt auf Amine verarbeitet zu werden, so unterblieb die Isolierung der oben genannten direkt entstehenden Einwirkungsprodukte. Die gesamte Reaktionsflüssigkeit wurde zur vollkommenen Zersetzung bzw. Verseifung aller Reaktionsprodukte und etwa unveränderten Cyanamids mit starker Natronlauge gekocht und die dabei sich verflüchtigenden Basen mit den Wasserdämpfen übergetrieben. Das Destillat wurde in einer Vorlage, die Salzsäure enthielt, aufgefangen. Die aus der salzsauren Lösung gewonnenen trocknen Chlorhydrate wurden nun zunächst mit Chloroform extrahiert, um das in gewisser Menge entstehende Dimethylamin chlorhydrat herauszulösen. Aus dem nicht chloroformgelösten Salzrückstand wurde dann durch Extraktion mittels absoluten Alkohols, in dem Ammoniumchlorid unlöslich ist, das Monomethylamin chlorhydrat gewonnen. Es wurde dabei festgestellt, daß, ungefähr den Voraussetzungen entsprechend, dieses Monoamin in überwiegender Menge entstanden war. Die Ausbeute betrug etwa 70%, berechnet nach der Menge des angewendeten Mononatriumcyanamids.

Zur Identifizierung beider Chlorhydrate wurden Proben derselben in Wasser gelöst und mit Jod-Jodkaliumlösung und Natronlauge versetzt. Mit genannten Reagenzien gibt Dimethylamin chlorhydrat eine unbeständige schwefelgelbe Fällung von Dimethyljodamin $(CH_3)_2.NJ$, Monomethylamin-chlorhydrat dagegen eine unbeständige granatrote Fällung von Methyldijodamin $(CH_3)NJ_2$. Dementsprechend wurde mit dem chloroformgelösten Chlorhydrat ein schwefelgelber, mit dem alkoholgelösten Chlorhydrat ein granatroter Niederschlag erhalten.

Aus der Tatsache, daß neben Mono- auch Dimethylamin entstanden war, geht hervor, daß die Methylierung von Mononatriumcyanamid nicht vollständig im gewünschten Sinne, sondern zum Teil nach folgender Gleichung verlaufen war:

$$2\,CN.NHNa + 2\,(CH_3)_2SO_4 = CN.N(CH_3)_2 + CN.NH_2 + 2\,Na(CH_3)SO_4.$$

Das Dimethylcyanamid gibt dann bei der Verseifung sekundäres Amin. Gleichzeitig wird bei obiger Reaktion Cyanamid zurückgebildet, das, wie bei der Beschreibung des methylierten Guanylharnstoffs gesagt wurde, zu dessen Aufbau erforderlich ist.

Bei dem folgenden Versuche reagierte 1 Mol Mononatriumcyanamid in wäßriger Lösung mit 1 Mol Diäthylsulfat. Die Umsetzung erfolgte in diesem Falle erst bei höherer Temperatur nach etwa $^1/_4$-stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade. Als selbst nach 10 Stunden die erwartete Ausscheidung von Isotriäthylmelamin nicht erfolgte, wurde auf die Herausarbeitung von irgendwelchen Zwischenprodukten verzichtet und das Reaktionsgemisch direkt auf Amine verarbeitet. Es wurde in derselben Weise wie bei dem Versuche zur Gewinnung von Methylamin verfahren. Die Ausbeute von Monoäthylamin chlorhydrat vom Schmelzpunkt 76—80° betrug nur 49% der

Theorie; in nahezu der gleichen Höhe hatte Bildung von Diäthylamin stattgefunden, das ebenfalls durch Schmelzpunktsbestimmung seines Chlorhydrates (215—17°) identifiziert wurde.

Versuche zur Gewinnung von Monobenzylamin durch Benzylieren der Lösung von Mononatriumcyanamid verliefen ergebnislos. Wurde 1 Mol Mononatriumcyanamid in wäßriger Lösung nach Zugabe des gleichen Volumens absoluten Alkohols mit 1 Mol Benzylchlorid zur Einwirkung gebracht, so mußte 1—2 Stunden im Sieden erhalten werden, bis alles Benzylchlorid verbraucht war. Aus der erkalteten Reaktionsmasse kristallisierte lediglich Dibenzylcyanamid vom Schmelzpunkt 53/54°.

Wie aus den beschriebenen Versuchen hervorgeht, führt die Alkyliierung des Mononatriumcyanamids gleichzeitig sowohl zu monosubstituierten Cyanamiden bzw. solchen Verbindungen, die wie die ersteren bei der Spaltung mit Natronlauge primäre Amine entwickeln, als auch zu Disubstitutionsprodukten, welche bei der Verseifung sekundäre Amine liefern. Das Vorwiegen der Reaktion im Sinne einer der beiden Richtungen scheint, nach den Versuchsergebnissen, wesentlich abhängig zu sein von der Temperatur, bei welcher die Umsetzung erfolgt, und von der Einwirkungsdauer des Alkylierungsmittels; und zwar derart, daß mit wachsender Temperatur und Reaktionsdauer die Verhältnisse für die Bildung monosubstituierter Cyanamide immer ungünstiger werden.

Bei den geschilderten Versuchen wurde stets von technischem Dinatriumcyanamid ausgegangen und daraus in der angegebenen Weise Mononatriumcyanamid in wäßriger Lösung erzeugt. Im Verlauf meiner Untersuchung gelang es mir nun unter Mitwirkung des Zufalls, aus der konzentrierten Lösung des technischen Produktes Mononatriumcyanamid von ziemlich hohem Reinheitsgrade in einer bisher unbekannten Form abzuscheiden.

Die Alkali- und Erdalkalisalze des Cyanamids lösen sich in Wasser unter Erwärmung mit stark alkalischer Reaktion und zerfallen dabei nach Angaben des Beilstein[1]) und Arbeiten von Meyer[2]) im Sinne der folgenden Gleichungen:

$$1.\ CN_2Na_2 + H_2O = CN_2HNa + NaOH.$$

$$2.\ 2\,CN_2Ca + 2\,H_2O = (CN_2H)_2Ca + Ca(OH)_2.$$

Es war jedoch bisher nicht gelungen, die entsprechenden Monosalze aus der Lösung abzuscheiden. Das Mononatriumcyanamid z. B. wurde auf anderem Wege, und zwar durch Umsetzung von Cyanamid mit Natriumäthylat in alkoholischer Lösung als feines Kristallpulver von der Zusammensetzung CN_2HNa gewonnen.

[1]) I, 2; 1436.

[2]) Journal f. pr. Ch. (2) 18, 425.

Als ich bei meinen Versuchen wieder eine frisch hergestellte konzentrierte Lösung von technischem Dinatriumcyanamid in Gebrauch nahm, beobachtete ich plötzlich eine Bildung von weißen nadelförmigen Kristallen. Allmählich erstarrte die ganze Lösung zu einem dicken Kristallbrei. Durch Absaugen und Trocknen der Kristalle auf Ton an kohlendioxydfreier Luft konnten dieselben fast analysenrein erhalten werden. Die Analyse führte zu der Formel CN_2HNa; $2\,H_2O$; die Ausbeute betrug bis zu 45% der Theorie.

Für die Darstellung dieses Salzes, das bei den weiteren Versuchen als Ausgangsmaterial benutzt wurde, ist nach folgender Vorschrift verfahren worden: 30 g technisches Dinatriumcyanamid werden fein gepulvert und in 37 g Wasser gelöst. Nach dem Absaugen von ungelösten Verunreinigungen wird die Lösung mit einem Kristall des Salzes CN_2HNa; $2\,H_2O$ geimpft und bis zur erfolgten Kristallisation stehen gelassen. Dann wird in Eis gekühlt, durch Absaugen nahezu von der Mutterlauge befreit und auf Ton gepreßt. Nach 2—3-stündigem Stehen an kohlensäurefreier Luft werden die Kristalle vollkommen trocken und fast frei von Ätznatron erhalten.

Das so dargestellte Salz ist leicht löslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und zieht an der Luft Kohlensäure an. Durch gelindes Erwärmen im Hochvakuum verliert es sein Kristallwasser. Mit Silbernitrat erzeugt es einen gelben Niederschlag von Disilbercyanamid CN_2Ag_2 nach folgender Gleichung:

$$CN_2HNa + 2\,AgNO_3 = CN_2Ag_2 + NaNO_3 + HNO_3.$$

Von dem kristallwasserhaltigen Mononatriumcyanamid ausgehend, wurden die Versuche zur Darstellung monosubstituierter Cyanamide und primärer Amine in der Methyl- und Benzylreihe wiederholt. Es konnte allerdings nur eine geringfügige Verbesserung der Versuchsergebnisse erzielt werden. So gelang es, Isotrimethylmelamin und Methylamin mit Ausbeuten von 24,3% bzw. 76,3% der Theorie gegen solche von 18,9% bzw. 70% bei den früheren Versuchen zu erhalten, während die Benzylierung in der Hauptsache zu Dibenzylcyanamid neben einer geringen Menge Monobenzylcyanamid führte, wie durch die Bestimmung des Schmelzpunktes des Gemisches (47°) (33° für Mono-, 53/54° für Dibenzylcyanamid) und durch die Analyse erwiesen wurde.

Endlich wurde versucht, unter vollständiger Ausschaltung des Wassers zu Monosubstitutionsprodukten des Cyanamids zu gelangen.

1 Mol des im Hochvakuum entwässerten Mononatriumcyanamids wurde in absolutem Alkohol suspendiert und mit 1 Mol Benzylchlorid zur Reaktion gebracht. Nach etwa 1—2-stündigem Kochen wurde von dem gebildeten Natriumchlorid abgesaugt, der Alkohol abdestilliert und der ölige Rückstand mit Wasser und Äther ausgeschüttelt. Aus dem ätherischen Anteil schieden sich bald weiße nadelförmige Kristalle ab, deren Analyse zu der Formel des Monobenzylcyanamids $C_6H_5.CH_2.NH.CN$ führte. Wie jedoch schon aus der Kristallform und der Schmelzpunktsbestimmung (176/77°) her-

vorging, kann es sich hier nicht um Monobenzylcyanamid, das bei 33° schmilzt und aus Äther plattenförmig kristallisiert, sondern nur um das durch Polymerisation aus 3 Molekülen Monobenzylcyanamid entstehende Isotribenzylmelamin $(CN.CH_2.C_6H_5)_3.(NH)_3$ handeln. Die Ausbeute war nur gering, während der weit größere Anteil aus dem ätherischen Auszug in Form eines zähen Öles gewonnen wurde, das bei einer Destillation unter vermindertem Druck 3 verschiedene Fraktionen ergab, und nicht weiter untersucht wurde.

Wie im Gange obiger Ausführungen gezeigt wurde, verläuft also die Einwirkung von Dialkylsulfaten resp. organischen Halogenverbindungen auf Mononatriumcyanamid zwecks Darstellung monosubstituierter Cyanamide und primärer Amine nur teilweise im gewünschten Sinne und nicht so einfach, wie nach den bereits erwähnten Versuchen von W. Traube und Engelhardt über die Alkylierung des Dinatriumcyanamids zu erwarten war.

Experimenteller Teil

Bei den folgenden Versuchen wurde stets von technischem Dinatriumcyanamid ausgegangen und aus diesem das für die Umsetzungen erforderliche Mononatriumcyanamid erzeugt. Einmal wurde es nach der weiter unten beschriebenen Methode in Form einer wäßrigen Lösung von bekanntem Gehalt, das andere Mal in Form des kristallisierten Salzes von der Zusammensetzung CN_2HNa; $2\,H_2O$ erhalten.

Darstellung einer wässerigen Lösung von Mononatriumcyanamid von bekanntem Gehalt.

Eine beliebig große Menge des technischen Dinatriumcyanamids wurde in einem gut vorgewärmten Mörser fein gepulvert und in möglichst wenig Wasser gelöst. Von unlöslichen Verunreinigungen des technischen Produktes wurde die Lösung durch Absaugen befreit. Zwecks Ermittlung des ungefähren Gehaltes an Dinatriumcyanamid wurde 1 ccm der klaren Lösung mit 25 ccm Wasser verdünnt und nach Zugabe von 2 Tropfen Methylorange als Indikator mit $^1/_1$ n Salzsäure titriert. Dann wurde eine genau abgemessene Menge der Lösung mit der berechneten Menge verdünnter Salzsäure von bekannter Stärke halb neutralisiert, wodurch eine Lösung erhalten wurde, die neben Natriumchlorid Mononatriumcyanamid in annähernd genau bekannter Menge enthielt. Die Salzsäure wurde tropfenweise und unter öfterem Umschütteln bei gleichzeitiger Kühlung durch Eiswasser hinzugegeben, um Zersetzungserscheinungen nach Möglichkeit zu vermeiden.

Darstellung von kristallwasserhaltigem Mononatriumcanamid.

$CN.NHNa$; $2\,H_2O$.

Die von mir aufgefundene Methode zur Gewinnung des kristallwasserhaltigen Mononatriumcyanamids wurde bereits im theoretischen Teile eingehend geschildert. Die Ausbeuten an genanntem Salz, berechnet auf die angewandte Menge des technischen Dinatriumcyanamids, betrugen im Durchschnitt 40—45% der Theorie. Das in der angegebenen Weise gewonnene Salz wurde direkt analysiert.

Analyse:

0,1754 g Subst. gaben 0,0597 g Kristallwasser (im Vakuumtrockenapparat bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet).

0,2372 g Subst. gaben 0,1726 g Na_2SO_4.

0,1183 g Subst. gaben 27,4 ccm N_2 (12°; 750 mm).

Gef.: 34,04% H_2O; 23,56% Na; 27,1% N.

Hieraus folgt, daß das Salz auf 2 Atome Stickstoff 1 Atom Natrium enthält; der Wassergehalt entspricht annähernd 2 Molekülen Kristallwasser, so daß also der Verbindung die Formel CN_2HNa; $2\,H_2O$ zukommt.

Das kristallwasserhaltige Mononatriumcyanamid ist leicht löslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und kann bereits bei mittlerer Temperatur im Hochvakuum wasserfrei erhalten werden. An der Luft zieht es Kohlensäure an.

Das entwässerte Salz wurde ebenfalls analysiert.

Analyse:

0,2376 g Subst. gaben 0,2494 g Na_2SO_4.

0,096 g Subst. gaben 35,2 ccm N_2 (16°; 766 mm).

Für CN_2HNa:

Gef.: 33,90% Na; 42,88% N.

Ber.: 33,92% Na; 43,76% N.

Mit Silbernitratlösung gibt das kristallwasserhaltige Mononatriumcyanamid eine gelbe Fällung von Disilbercyanamid CN_2Ag_2. Zur Identifizierung wurde eine Silberbestimmung ausgeführt.

Analyse:

0,1518 g Subst. gaben 0,1693 g AgCl.

Für CN_2Ag_2:

Gef.: 84,15% Ag.

Ber.: 84,46% Ag.

I. Einwirkung von Dimethylsulfat auf Mononatriumcyanamid.

Isotrimethylmelamin.

$(CN.CH_3)_3.(NH)_3$; $3\,H_2O$.

A. Aus wäßriger Lösung von Mononatriumcyanamid von bekanntem Gehalt.

Zu einer 4 g Mononatriumcyanamid enthaltenden Lösung wurden 7,88 g Dimethylsulfat (1 Mol Dimethylsulfat auf 1 Mol Mononatriumcyanamid) hinzugegeben. Die Reaktion zwischen beiden Stoffen begann bereits bei Zimmertemperatur und ging sehr rasch unter starker Temperatursteigerung zu Ende. Nach etwa 1—2 Stunden bildeten sich in der erkalteten Reaktionsflüssigkeit schöne weiße seidenglänzende Nadeln von Isotrimethylmelamin, die abgesaugt, zweimal aus wenig Wasser umkristallisiert und, auf Ton ge-

breitet, über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet wurden. Die so behandelten Kristalle schmolzen bei 124° im Kristallwasser. Das bei 100° im Vakuumtrockenapparat wasserfrei erhaltene Salz schmolz bei 179° unter Sublimationserscheinung. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug nur 0,74 g = 16% der Theorie, berechnet auf die angewendete Menge Mononatriumcyanamid.

Analyse:

0,1165 g Subst. gaben 38 ccm N_2. (19,5°; 763,5 mm).

0,1791 g Subst. gaben 0,2141 g CO_2 und 0,1336 g H_2O.

0,2571 g Subst. gaben 0,0623 g Kristallwasser (bei 100° im Vakuumapparat bis zur Gewichtskonstanz getrocknet).

Für $(CN.CH_3)_3.(NH)_3$; $3\,H_2O$:

Gef.: 37,5% N; 32,6% C; 8,35% H; 24,2% Kristallwasser.

Ber.: 37,8% N; 32,4% C; 8,1 % H; 24,3% Kristallwasser.

Von dem im Vakuumapparat bei 100° entwässerten Salz wurde eine Stickstoffbestimmung durchgeführt.

Analyse:

0,0816 g Subst. gaben 37,8 ccm N_2 (20°; 756 mm).

Für $(CN.CH_3)_3.(NH)_3$:

Gef.: 49,7 % N.

Ber.: 49,98% N.

Zur weiteren Charakterisierung des Isotrimethylmelamins wurden größere Mengen desselben hergestellt und 2 g davon mit 10 ccm verdünnter Salzsäure mehrere Stunden bei 100° im Bombenrohr behandelt, wodurch genannte Verbindung in Ammoniak und Cyanursäuretrimethylester gespalten wird. Dementsprechend kristallisierten nach dem Erkalten des Röhreninhaltes die in kaltem Wasser nahezu unlöslichen Prismen von Cyanursäuretrimethylester vom Schmelzpunkt 175/76° aus.

Zwecks Ermittlung der günstigsten Verhältnisse für die Bildung von Isotrimethylmelamin wurde der Versuch zur Darstellung desselben unter verschiedentlich veränderten Bedingungen wiederholt. Es zeigte sich hierbei, daß Kühlung des Reaktionsgemisches durch öfteres Eintauchen in Eiswasser die Bildung von Isotrimethylmelamin begünstigt und eine mäßige Verdünnung die Ausbeuten nicht herabsetzt. Im Höchstfalle wurde letztere Verbindung mit einer Ausbeute von 18,9% der Theorie gewonnen.

B. Aus kristallwasserhaltigem Mononatriumcyanamid.

5 g des Salzes CN_2HNa; $2\,H_2O$ wurden in möglichst wenig Wasser gelöst und mit 6,3 g Dimethylsulfat (1 : 1 Mol) zur Reaktion gebracht. Nach mehreren Stunden wurden die entstandenen Kristalle von Isotrimethylmelamin abgesaugt und auf Ton über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet. Die

Ausbeute betrug 0,9 g = 24,3% der Theorie. Zur Identifizierung wurde der Schmelzpunkt des gereinigten und wasserfreien Salzes bestimmt (179°).

Methylierter Guanylharnstoff: $C_3N_4H_8O$.

$$HN : C\begin{matrix}NH_2\\N(CH_3).CO.NH_2\end{matrix} \quad \text{oder} \quad HN : C\begin{matrix}NH(CH_3)\\NH.CO.NH_2\end{matrix}.$$

Die bei den eben beschriebenen Versuchen von Isotrimethylmelamin befreiten Lösungen wurden einzeln im Vakuum zur Trockne abgedampft und die trockenen Salzrückstände jedesmal mit heißem absoluten Alkohol extrahiert, um, wie ursprünglich beabsichtigt war, etwa in der wäßrigen Lösung verbliebenes Isotrimethylmelamin zur Erhöhung der Ausbeute zu gewinnen. Der Erfolg verlief nach dieser Richtung hin jedoch negativ, dagegen konnte aus den alkoholischen Auszügen ein bisher unbekannter, allerdings nur in sehr geringer Menge auftretender, Körper isoliert werden.

Wurden die alkoholischen Extrakte vom Alkohol durch Abdampfen befreit, so hinterblieb jedesmal eine gelbbraune, sirupartige Masse von stark alkalischer Reaktion. Zur Reindarstellung des neuen Stoffes wurde der basische Rückstand mit rauchender Salzsäure kurze Zeit auf dem Wasserbade behandelt, wodurch das kristallinische Chlorhydrat der Base gebildet wurde. Dasselbe wurde abgesaugt, auf Ton an der Luft getrocknet und durch zweimaliges Umkristallisieren aus wenig heißem Alkohol gereinigt. Das reine Chlorhydrat schmolz bei 153—55° unter lebhaftem Aufschäumen. Durch Umsetzung des letzteren mit der berechneten Menge Natriumäthylat in alkoholischer Lösung und nachheriges Abdampfen des Alkohols wurde die freie Base als zähe Masse gewonnen.

Die Analyse der Base wurde in Form ihres Chlorhydrates und Nitrates durchgeführt. Zwecks Darstellung des Nitrates wurde die freie Base mit kalter konzentrierter Salpetersäure behandelt. Das entstandene Salz, das aus wenig heißem Wasser umkristallisiert wurde, schmolz bei 180° unter Zersetzung.

Analyse des Chlorhydrates:

0,2193 g Subst. gaben 0,1777 g AgCl.

0,1027 g Subst. gaben 29,25 ccm N_2 (20°; 760 mm).

0,167 g Subst. gaben 0,13 g CO_2 und 0,0951 g H_2O.

Gef.: 20,04% Cl; 32,7% N; 21,23% C; 6,37% H; bleibt für Sauerstoff 19,66%.

Hieraus berechnet sich die Formel des Chlorhydrates zu $C_3N_4H_{11}O_2Cl$ oder $C_3N_4H_{10}O_2.HCl$.

Es wurde nun vermutet, daß die beiden Atome Sauerstoff mit 4 Atomen Wasserstoff in Form von 2 Molekülen Kristallwasser in der Verbindung enthalten wären. Es wurde daher eine Wasserbestimmung ausgeführt.

0,079 g Subst. gaben 0,0085 g Kristallwasser (bei 100° im Vakuumapparat bis zur Gewichtskonstanz getrocknet).

Für 2 Mol H_2O:

Gef.: 10,5 % H_2O.
Ber.: 21,12% H_2O.

Danach enthält das Chlorhydrat also nur ein Molekül Kristallwasser, so daß demselben die Formel: $C_3N_4H_8O.HCl$; H_2O und der freien Base die Formel $C_3N_4H_8O$ zugeschrieben werden muß.

Analyse des Nitrates.

0,1157 g Subst. gaben 39,9 ccm N_2 (15,5°; 755 mm).
0,1541 g Subst. gaben 0,0976 g CO_2 und 0,0719 g H_2O.

Für $C_3N_4H_8O.HNO_3$:

Gef.: 38,88% N; 20,11% C; 5,06% H.
Ber.: 39,10% N; 20,20% C; 5,20% H.

Über die wahrscheinliche Bildungsweise der genannten Base und ihre Identifizierung als methylierter Guanylharnstoff sowie über ihre Konstitution und das Mißlingen ihrer Darstellung in größerer Menge wurde bereits im theoretischen Teile eingehend berichtet.

Methylamin.
$NH_2(CH_3)$.

A. Aus wäßriger Lösung von Mononatriumcyanamid von bekanntem Gehalt.

Eine 5,44 g Mononatriumcyanamid enthaltende Lösung wurde mit 10,7 g Dimethylsulfat (1 : 1 Mol) unter guter Kühlung methyliert und die Reaktionsflüssigkeit dann in einen kupfernen Kolben gebracht. Durch den Kork des Kolbenhalses führte außer einem Tropftrichter ein Destillationsaufsatz, der mit einem absteigenden Kühler und durch diesen weiter mit einer Stockschen Vorlage verbunden war. Letztere war mit 150 ccm verdünnter Salzsäure beschickt. Der Kolben wurde nun in ein Ölbad getaucht, welches zunächst so weit erhitzt wurde, daß der Kolbeninhalt zu destillieren begann. Alsdann wurden durch den Tropftrichter 150 ccm einer etwa 50%igen Natronlauge in kleinen Portionen hinzugegeben und die Destillation so lange fortgesetzt, bis keine Flüssigkeit mehr überging. Die Temperatur des Ölbades wurde allmählich bis auf 220° gesteigert. Nach nochmaliger Zugabe von 50 ccm Wasser wurde wieder bis zur Trockne abdestilliert. Hierdurch wurde die gesamte Menge der entstandenen Amine und des Ammoniaks in die Vorlage übergetrieben.

Der noch saure Inhalt der Vorlage wurde auf dem Wasserbade zur Trockne abgedampft und der Salzrückstand im Vakuumexsikkator über gebranntem Kalk vollständig getrocknet und von Salzsäure befreit. Die Ausbeute an Chlorhydraten betrug 10,5 g (berechnet 10,3 g).

Die 10,5 g Chlorhydrate wurden nun mit getrocknetem Chloroform im Soxleth extrahiert, wodurch Dimethylaminchlorhydrat in Lösung ging,

während Monomethylamin chlorhydrat und Ammoniumchlorid zurückblieben. Durch Abdampfen des Chloroformauszuges wurden 1,9 g Dimethylaminchlorhydrat erhalten, das durch Überführung in Dimethyljodamin $(CH_3)_2NJ$ mittels Jod-Jodkaliumlösung und Natronlauge in Form eines schwefelgelben unbeständigen Niederschlages identifiziert wurde. Der in Chloroform unlösliche Salzrückstand wurde getrocknet und im Soxleth mit absolutem Alkohol extrahiert, worin Monomethylaminchlorhydrat löslich, Ammoniumchlorid dagegen unlöslich ist. Die Menge des nicht gelösten Ammoniumchlorids betrug 4,6 g (berechnet 4,55 g). Beim Abdampfen der alkoholischen Lösung wurde Monomethylamin chlorhydrat mit einer Ausbeute von 4 g (berechnet 5,74 g) = 70% der Theorie gewonnen. Zur Identifizierung wurde eine Probe des Chlorhydrates mit Jod-Jodkaliumlösung und Natronlauge versetzt, welche Reagenzien mit Monomethylaminchlorhydrat eine unbeständige granatrote Fällung von Methyldijodamin $(CH_3)NJ_2$ ergeben. Dementsprechend wurde ein granatroter Niederschlag erhalten.

B. Aus kristallwasserhaltigem Mononatriumcyanamid.

5 g des Salzes CN_2HNa; $2\,H_2O$ wurden in möglichst wenig Wasser gelöst und mit 6,3 g Dimethylsulfat (1 : 1 Mol) unter guter Kühlung zur Einwirkung gebracht. Nach beendeter Reaktion wurde genau so verfahren wie bei dem vorhergehenden Versuche zur Darstellung von Monomethylamin. Die Ausbeute an Chlorhydraten betrug 6,2 g (berechnet 6,05 g), davon entfielen auf Ammoniumchlorid 2,73 g (berechnet 2,65 g) und auf Dimethylaminchlorhydrat 0,8 g. Monomethylamin chlorhydrat wurde mit einer Ausbeute von 2,65 g (berechnet 3,48 g) = 76,3% der Theorie gewonnen. Beide Aminchlorhydrate wurden in der gleichen Weise wie beim vorigen Versuche identifiziert.

II. Einwirkung von Diäthylsulfat auf Mononatriumcyanamid.

Äthylamin.

$C_2H_5 \cdot NH_2$.

Aus wäßriger Lösung von Mononatriumcyanamid von bekanntem Gehalt.

Eine 12,1 g Mononatriumcyanamid enthaltende wäßrige Lösung wurde mit 29,1 g Diäthylsulfat (1 : 1 Mol) zur Einwirkung gebracht. Die Reaktion trat erst in der Wärme nach etwa $^1/_4$-stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade ein, verlief dann aber sehr rasch, wobei sich die Reaktionsflüssigkeit bis zum Sieden erhitzte. Nach 10-stündigem Stehen wurde die letztere aus derselben Apparatur, wie sie bei der Darstellung von Methylamin beschrieben wurde, mit 200 ccm etwa 50%-iger Natronlauge abdestilliert. Die Vorlage enthielt 200 ccm verdünnte Salzsäure. Die aus der salzsauren Lösung gewonnenen, im Vakuumexsikkator über gebranntem Kalk vollständig getrockneten und

von Salzsäure befreiten Chlorhydrate (23 g; berechnet 25,4 g) wurden mit 25 ccm trocknem Chloroform in der Kälte ausgelaugt, wodurch Diäthylaminchlorhydrat gelöst wurde, Monoäthylaminchlorhydrat und Ammoniumchlorid dagegen zurückblieben. Aus der Chloroformlösung wurden 6,4 g Diäthylaminchlorhydrat erhalten, das nach dem Umkristallisieren aus Chloroform durch die Bestimmung seines Schmelzpunktes (76—80°) identifiziert wurde. Der in Chloroform nicht gelöste Salzrückstand wurde getrocknet und im Soxleth mit absolutem Alkohol extrahiert, in dem Ammoniumchlorid unlöslich, Monoäthylaminchlorhydrat dagegen löslich ist. Es blieben 9,6 g Ammoniumchlorid zurück (berechnet 10,1 g). Der Alkoholauszug ergab nach dem Abdampfen des Alkohols Monoäthylaminchlorhydrat mit einer Ausbeute von 7,6 g (berechnet 15,3 g) = 49% der Theorie. Zur Identifizierung wurde der Schmelzpunkt des aus Alkohol umkristallisierten Monoäthylaminchlorhydrates bestimmt (215—17°).

III. Einwirkung von Benzylchlorid auf Mononatriumcyanamid.

Versuche zur Darstellung von Monobenzylcyanamid resp. Isotribenzylmelamin.

A. Aus wäßriger Lösung von Mononatriumcyanamid von bekanntem Gehalt.

Eine 8,44 g Mononatriumcyanamid enthaltende Lösung wurde mit ihrem gleichen Volumen Alkohol vermischt und mit 16,7 g Benzylchlorid (1 : 1 Mol) zur Einwirkung gebracht. Es wurde hierbei 1—2 Stunden am Rückflußkühler im Sieden erhalten. In der Reaktionsflüssigkeit hatte sich eine größere Menge eines Öles gebildet, das nach dem Abdunsten des Alkohols beim Erkalten zu glänzenden Blättchen von Dibenzylcyanamid vom Schmelzpunkt 53/54° erstarrte.

B. Aus kristallwasserhaltigem Mononatriumcyanamid.

7 g des Salzes CN_2HNa; 2 H_2O wurden in 25 ccm 50%-igem Alkohol suspendiert und 8,9 g Benzylchlorid (1 : 1 Mol) hinzugegeben. Das Ganze wurde eine Stunde am Rückflußkühler im Sieden erhalten und nach dem Erkalten mit Äther ausgeschüttelt. Der ätherische Auszug wurde dann auf dem Wasserbade von Äther und Alkohol durch Abdestillieren befreit. Es blieb ein Öl zurück, das beim Erkalten langsam zu glänzenden Blättchen erstarrte, die nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 45—47° schmolzen.

Analyse:

0,102 g Subst. gaben 12,75 ccm N_2 (16°; 765 mm).

Für $(C_6H_5.CH_2).NH.CN$: Ber.: 21,2% N.

Für $(C_6H_5.CH_2)_2.N.CN$: Ber.: 12,6% N.

Gef.: 14,6% N.

Aus der Analyse und der Bestimmung des Schmelzpunktes bei 45—47° (33° für Mono-, 54° für Dibenzylcyanamid) folgt, daß in dem erhaltenen Reaktionsprodukt ein Gemisch von Di-benzylcyanamid mit einer geringen Menge Monobenzylcyanamid vorliegt.

C. Aus wasserfreiem Mononatriumcyanamid.

5 g des aus kristallwasserhaltigem Mononatriumcyanamid durch Entwässern im Hochvakuum über konzentrierter Schwefelsäure erhaltenen Salzes CN_2HNa wurden in 50 ccm absolutem Alkohol suspendiert. Alsdann wurden 9,88 g Benzylchlorid hinzugefügt (1 Mol Benzylchlorid auf 1 Mol Mononatriumcyanamid) und die Mischung 2 Stunden am Rückflußkühler im Sieden erhalten). Darauf wurde vom gebildeten Natriumchlorid abgesaugt und der Alkohol auf dem Wasserbade abdestilliert, wobei ein gelbbraunes zähes Öl zurückblieb. Dasselbe wurde mit 50 ccm Äther und 50 ccm Wasser ausgeschüttelt. Bald nach dem Abheben der ätherischen Schicht fiel aus derselben eine geringe Menge weißer nadelförmiger Kristalle von Isotribenzylmelamin $(CN.CH_2.C_6H_5)_3.(NH)_3$ aus, das, aus Alkohol umkristallisiert, bei 176/77° schmolz.

Analyse:

0,1023 g Subst. gaben 18,1 ccm N_2 (14°; 771 mm).
0,1281 g Subst. gaben 0,3403 g CO_2 und 0,0717 g H_2O.
Für $(CN.CH_2.C_6H_5)_3.(NH)_3$:

Gef.: 21,03% N; 72,45% C; 6,26% H.
Ber.: 21,20% N; 72,60% C; 6,10% H.

Die ätherische Lösung wurde nun mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und nach dem Absaugen vom Natriumsulfat der Äther verdunstet. Es blieb eine größere Menge eines gelbbraunen zähen Öles zurück, das bei der Destillation unter vermindertem Druck 3 verschiedene Bestandteile ergab, jedoch nicht weiter untersucht wurde.

Anhang

Ein neues Salz der Perschwefelsäure.

Im Verlaufe anderweitiger Untersuchungen fand ich, daß eine mit frisch gefälltem Kupferhydroxyd gesättigte wäßrige Äthylendiaminlösung mit Ammoniumpersulfat ein schön violett gefärbtes, in Nadeln kristallisierendes Salz von der Zusammensetzung $Cu(C_2H_8N_2)_2S_2O_8$ bildet, das als Diäthylendiaminkupripersulfat bezeichnet werden kann.

Genanntes Salz ist schwer löslich in Wasser, zersetzt sich an der Luft in kurzer Zeit, wobei es in ein blaues Salz übergeht, und verpufft bei gelindem Erwärmen oder schwachem Stoß.

Infolge letzterer Eigenschaft wurde von einer Verbrennung zwecks Bestimmung des Stickstoff-, Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes Abstand genommen. Zur Schwefelbestimmung wurde eine genau abgewogene Menge des Salzes mit verdünnter Salzsäure gekocht und die Schwefelsäure dann wie üblich mit Bariumchlorid gefällt. Eine weitere genau abgewogene Menge wurde in einem gewogenen Porzellantiegel mit einigen Tropfen verdünnter Salpetersäure abgeraucht und dann der Tiegel über dem Teclubrenner geglüht, wodurch das Kupfer als Oxyd erhalten wurde, in welcher Form es auch gewogen wurde.

Analyse:

0,4864 g Subst. gaben 0,0102 g CuO.
0,3018 g Subst. gaben 0,3748 g $BaSO_4$.
Für $Cu(C_2H_8N_2)_2S_2O_8$:

Gef.: 16,84% Cu; 16,85% S.
Ber.: 16,91% Cu; 17,01% S.

Vorliegende Arbeit wurde im 1. Chemischen Institut der Universität Berlin in der Zeit vom Dezember 1918 bis zum März 1920 ausgeführt.

Herrn Prof. Dr. W. Traube, der mir die Anregung zu dieser Arbeit gegeben hat, mir während der Ausführung derselben stets ein wohlwollender Berater war und mir in liebenswürdigster Weise durch materielle Unterstützung die Vollendung der Arbeit ermöglichte, spreche ich meinen herzlichsten Dank aus.

Lebenslauf

Ich, Franz Georg Wilhelm Kegel, wurde am 24. Dezember 1891 zu Strausberg, Kreis Oberbarnim, Provinz Brandenburg, geboren als Sohn des Zollsekretärs Wilhelm Kegel und seiner Ehefrau Friederike geb. Herlitz. Ich bin evangelisch-lutherischer Konfession und preußischer Staatsangehöriger.

Nach halbjährigem Besuch der Gemeindeschule zu Strausberg trat ich im Juni 1899 in die Privatknabenschule zu Strausberg ein. Vom Januar 1904 gehörte ich der Knabenmittelschule zu Schwiebus, vom Januar 1906 der Realschule zu Landsberg a. W. an. Von Ostern 1907 ab besuchte ich die Siemensoberrealschule zu Charlottenburg, an welcher ich Ostern 1908 das Zeugnis zum Einj.-Freiw. Dienst und Ostern 1911 das Reifezeugnis erwarb.

Ostern 1912 bezog ich die Universität Berlin und widmete mich dem Studium der Chemie und Physik. Im Juni 1914 legte ich am 1. Chemischen Institut der Universität Berlin die praktische und theoretische Verbandsprüfung ab, im August desselben Jahres die Prüfung in der organischen Chemie.

Am 10. Mobilmachungstage des vergangenen Krieges meldete ich mich freiwillig zum Heeresdienst beim Garderegiment Elisabeth. Am 23. Oktober 1914 zog ich mit dem Reserve-Infanterieregiment 203 ins Feld und nahm an den Kämpfen des Regimentes teil bis zum 10. Juli 1916, an welchem Tage ich infolge einer Nervenerkrankung als vorübergehend felddienstuntauglich nach Deutschland zurückkam. Nach kurzer Lazarettzeit tat ich Dienst als Sanitätsunteroffizier im Garnisonlazarett Tempelhof-Berlin und im Reservelazarett Kunstgewerbe-Museum-Berlin. Im März 1917 rückte ich abermals mit dem Armierungsbataillon 189 ins Feld, von wo aus ich im September zum Institut für Gasschutz und Gaskampf (Kaiser-Wilhelm-Institut, Dahlem) als Militärchemiker versetzt wurde. In letzterer Eigenschaft zog ich mir eine schwere Gasvergiftung zu. Nach Ausbruch der Revolution wurde ich im November 1918 vom Militär entlassen. Ich bin Inhaber des Eisernen Kreuzes 2. Klasse.

Im Dezember 1918 nahm ich das Studium an der Universität Berlin wieder auf.

Meine akademischen Lehrer waren: Biedermann, E. Fischer, Gabriel, Gehrke, Grüneisen, Krigar-Menzel, Koppel, Liebisch, Lehmann-Filhés, Marckwald, F. Meyer, Nernst, Reinhardt, Riehl, Rubens, Traube, Tiede, Wichelhaus.

Die Promotionsprüfung bestand ich am 8. Juli 1920.